自然浸漬環境中での鋼中への水素侵入挙動*

原 卓 也**

** 新日本製鐵株式会社 君津技術研究部

Hydrogen Entry Behavior into Steel in Immersion Environments*

Takuya Hara**

** Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corporation

Hydrogen entry behavior into steels and its relation with hydrogen overpotential were investigated in wet sour environments and ammonium thiocyanate environments using hydrogen permeation method. Logarithm of hydrogen permeability for 0.04% carbon low alloy steels had a linear relation to hydrogen overpotential in sour environments. This relation is independent of H_2S partial pressure. The linear relation between hydrogen permeability and hydrogen overpotential was shown by one line for the steels with different carbon concentration and different hydrogen diffusion coefficient in sour environment as well as ammonium thiocyanate environments. Therefore, the hydrogen permeation performance in steel is largely dependent on the hydrogen overpotential and the linear relation between them supports Gonzalez's equation.

Keywords : hydrogen, sour environment, ammonium thiocyanate, hydrogen overpotential, hydrogen permeability

1. 背 景

自然浸漬環境の場合、鋼の腐食に伴い、鋼中に水素が侵入する場合がある。この場合、水素侵入の原因となるカソード反応は、水素発生反応である。水素発生反応を具体的に述べると、水素イオン（実際にはオキソニウムイオン）が正電荷を失い、鋼表面に吸着する（Volmer 反応）。その吸着原子どうしが鋼表面上で結合して（Tafel 反応）、水素分子として鋼の表面から放出される。その際、吸着原子の一部が鋼中に侵入する。鋼中への侵入する水素量は環境によって大きく異なる。一般には pH が低下するほど鋼中の水素侵入量は増加する¹⁾。また、硫化水素 (H_2S) やシアン (CN)、ヒ素 (As) など poison と呼ばれるものが環境中に含まれていると、吸着原子は鋼中に侵入しやすくなる。これら poison は SBE (Site Blocking Elements) と呼ばれ、金属の電子ガス密度との相互作用によって、Volmer-Tafel 反応速度を抑える効果があると報告されている^{2), 3)}。一般に、鋼中の水素侵入量が増加すると、鋼の水素脆化割れが起きやすくなる。水素脆化割れは、降伏強度以下の低応力で生じる場合があり、突然起きるため大事故を引き起こすことがある。従って、水素脆化割れを防止するためには、一般に、(1) 侵入水素量の低減、(2) 割れ感受性の低下、(3) 負荷応力の低減などの対策を取る必要がある。水素脆化割れが生じる条件として、ある自然浸漬環境にて、鋼中に侵入、吸蔵された水素量が割れ限界水素量を超えることが必要である。この考え方にに基づき、その発生の有無を予測する研究が多く行われている^{4), 5)}。水素脆化割れ特性は、鋼中に侵入する水素量と、割れ限界水素量をそれぞれ求めて、その大小関係で評価する。本研究では、

鋼の腐食を伴うような自然浸漬環境中での鋼中への水素侵入挙動について述べる。

一般に、鋼中に侵入する水素量は、水素 fugacity と相関があることが知られている^{6), 7)}。水素 fugacity は定常状態の場合、環境中の水素過電圧と対応する。延与の考え方によれば⁸⁾、水素電極反応が Volmer-Tafel 経路で進む場合、水素 fugacity (P) の対数は水素過電圧 (η) に比例する ((1) 式)。

$$\ln P = -\frac{m}{m+2} \cdot \frac{2F}{RT} \cdot \eta \quad (1)$$

ここで、 m は Tafel の Gibbs の自由エネルギーと Volmer の Gibbs の自由エネルギーの比、 R は気体定数、 F はファラデー定数、 T は温度である。この水素過電圧と水素 fugacity の関係を明確化する必要がある。この関係は温度が一定の場合、環境に依存しないはずである。また、水素 fugacity は鋼種に依存しないと考えられる。環境の水素過電圧（水素の平衡電位と浸漬電位の差）が測定できるので、水素過電圧と水素 fugacity の関係を正確に求めておけば、環境中から侵入する水素 fugacity を求めることができる。

水素の fugacity は Gonzalez⁶⁾ などが述べているように、鋼中水素量（格子間の水素量）の 2 乗に比例すると報告されている。

$$C_L = 42\sqrt{P} \exp\left(\frac{-3300}{T}\right) \quad (2)$$

水素の fugacity を求めるには、格子間の水素量を求める必要がある。水素透過係数 (Per) は、格子間の水素量 (C_L) と格子間の拡散定数 (D_L) の積で表される ((3) 式)⁹⁾。

$$Per = C_L \times D_L \quad (3)$$

ここで、Gonzalez の (2) 式が成り立つと仮定すると (2) 式と (3) 式から、水素の fugacity は (4) 式のように表される。

* 腐食防食協会材料と環境 2007 (東京, 2007) にて発表

** 〒299-1141 君津市君津 1 番地 (1, Kimitsu, Kimitsu, 299-1141 Japan)

$$P = \left[\frac{Per}{42D_L \exp\left(-\frac{3300}{T}\right)} \right]^2 \quad (4)$$

(4)式を(1)式に代入すると、(5)式のように水素透過係数の対数と水素過電圧が直線関係となる。

$$2 \ln(Per) - 2 \ln\left\{42D_L \exp\left(-\frac{3300}{T}\right)\right\} = -\frac{m}{m+2} \frac{2F}{RT} \eta \quad (5)$$

すなわち、測定した水素透過係数の対数と、測定した水素過電圧の関係が(5)式のような直線式で表されれば(2)式の Gonzalez の関係は支持されると考えられる。例えば、硫化水素環境中での水素の fugacity の対数は、水素過電圧と直線関係にあることが報告されている¹⁰⁾。

以上の点を踏まえ、種々の環境における自然浸漬中の定常状態での浸漬電位と水素透過係数を調査し、水素過電圧と水素透過係数の対数の関係を求めて、Gonzalez の式の妥当性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

Table 1 に供試鋼の化学成分を示す。用いた鋼は 0.04% C 鋼 (X65-1, X65-2, X120) と 0.25% C 鋼 (VC-1, VC-2) である。Table 1 には、供試鋼の引張り強度も示した。X65-1 ならびに X65-2 鋼の強度は API (アメリカ石油協会) のグレード X65 (引張り応力 535 MPa 以上) に相当するものである。X120 については、API グレード X120 (引張り応力 915 MPa 以上) に相当する鋼である。いずれも 300 トンの転炉で溶製後、熱間圧延を行った圧延鋼板である。X65 鋼および X120 鋼のミクロ組織はベイナイト主体である。

一方、VC 鋼は 0.25% C-1.0% V 鋼で、ラボの 300kg 真空溶解で溶製した後に熱間圧延を行った。VC-1 鋼については、圧延鋼板から 1050℃ の溶体化処理を行った後に、350℃ の焼戻し処理を行った。これに対して、VC-2 鋼では、1050℃ の溶体化処理を行った後に、650℃ の析出処理を施した。いずれも引張り強度が 1400 MPa と、同じ値にそろえた。VC 鋼のミクロ組織はいずれも焼戻しマルテンサイトである。これら 5 つの鋼板から水素透過試験片を採取した。機械加工、機械研磨ならびに電解研磨を実施して、20 mm 幅、50 mm 長さ、1 mm 厚の水素透過試験片を作製した。

2.2 水素透過試験方法

2 つの溶液における定常状態での鋼の浸漬電位と水素透過係数を水素透過法にて測定した¹¹⁾。水素透過法によ

Fig. 1 Schematic drawing of hydrogen permeation method.

る水素量の測定方法について説明する。Fig. 1 に水素透過法の概略図を示す。Fig. 1 の左側セルの溶液と接触している試験片の腐食に伴い、鋼中に水素原子が侵入し、拡散する。その際、腐食環境とは反対側の 1 mol/l の NaOH 溶液にて、水素イオンに酸化される電流を検出し、水素量を測定する。NaOH 溶液側の試験片面に Ni めっき^{11), 12)}を施した。

腐食環境として、2 種類の溶液を用いた。1 つの溶液については、分圧を $10^{-5} \sim 10^{-1}$ MPa まで変化させた硫化水素ガスを導入した 5% NaCl と 1 mol/l 酢酸緩衝溶液である。3% NaCl 含有 1 mol/l の酢酸溶液と 3% NaCl 含有 1 mol/l の酢酸ナトリウム溶液をそれぞれ作製し、pH を調整した。なお、pH は 3~6 までそれぞれ変化させた。なお、試験中には、硫化水素ガスを溶液中に継続してバブリングさせた。

もう 1 つは、窒素ガスを導入した 3% NaCl 含有 3 g/l チオシアン酸アンモニウム + 1 mol/l 酢酸ナトリウム緩衝溶液である。3% NaCl 含有 1 mol/l の酢酸溶液と 3% NaCl 含有 1 mol/l の酢酸ナトリウム溶液をそれぞれ作製し、pH が 5.4 となるように調整した。調整した溶液から 1 l を取り出し、3 g のチオシアン酸アンモニウムを添加した。なお、試験中には、窒素ガスを溶液中に継続してバブリングさせた。また、いずれの 2 種類の溶液とも溶存酸素を除去させてから試験を実施した。試験温度は $25 \pm 3^\circ\text{C}$ に制御した。試験開始後 96 時間での浸漬電位と水素透過電流密度を測定した。水素過電圧は浸漬電位と水素の平衡電位の差で定義される。水素透過係数 (Per) は水素透過電流密度 (J) と試験片厚さ (L) の積で表される ((6)式)。

$$Per = J \times L \times z \times F \quad (6)$$

ただし、 z は価電子数、 F はファラデー定数である。水素が透過した面積は、測定後の長径と短径を測定して求めたところ、2.1 から $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ の範囲にあった。水素透過係数は材料強度を反映しないため、強度が異なった材料の水素 fugacity を比較できる利点がある。

次に、水素透過法を用いて、build-up and decay 曲線を求め、鋼中の水素の拡散係数を算出した。Fig. 1 の左側のセルに上述した 3% NaCl 含有 3 g/l チオシアン酸アンモニウム + 1 mol/l 酢酸ナトリウム緩衝溶液を導入し、カソード分極させた。印加電流密度は -0.1 , -1.0 A/m^2 とした。 -0.1 A/m^2 の電流密度を印加し、透過電流密度が定常状態に到達後、 -1.0 A/m^2 の電流密度を印加した。

Table 1 Chemical composition and tensile properties of tested steel. (mass%)

	C	Si	Mn	Mo	B	V	TS, MPa
X65-1	0.04	0.2	1.3	0.1	-	-	570
X65-2	0.04	0.2	1.1	-	-	-	560
X120	0.04	0.1	1.9	0.3	0.001	-	960
VC-1	0.25	0.3	1.5	-	0.001	1.0	1440
VC-2	0.25	0.3	1.5	-	0.001	1.0	1405

Table 2 Hydrogen diffusion coefficient of 0.04%C and 0.25%C steels.

	TS	Diffusion coefficient*
	MPa	m ² /s
X65-1	570	4.0×10^{-10}
X65-2	560	4.0×10^{-10}
X120	960	1.5×10^{-10}
VC-1	1440	4.0×10^{-11}
VC-2	1405	4.0×10^{-11}

*) Diffusion coefficient was measured by build-up and decay method changing current density from 0.1 to 1.0 A/m²

その後、印加電流密度を -0.1 A/m^2 に下げた。こうして build-up and decay 曲線を得た後に、水素の拡散係数を算出した^{11), 12)}。build-up and decay 曲線と理想曲線を重ねて、 $J_t = 0.5 J_\infty$ になるまでの時間を導出し、鋼中の水素の拡散係数を求めた¹³⁾。ここで、 J_t は、時間 t のときに測定されるアノード電流、 J_∞ は、定常状態のアノード電流である。

3. 実験結果

3.1 0.04%C 鋼と 0.25%C 鋼における水素の拡散係数

水素透過法による build-up and decay から求めた水素の拡散係数を Table 2 に示す。Table 2 の値は印加電流密度を -0.1 A/m^2 から -1.0 A/m^2 に変化させた場合における build-up and decay 法から測定し、その平均値を示した。この値は、トラップサイトに水素が飽和した状態での拡散係数である。すなわち、この値は水素のトラップサイトが飽和していない状態での拡散係数と異なることを付記しておく。

X65 鋼はいずれも $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、X120 は、 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、さらに VC 鋼はいずれも $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、引張り強度が増加すると、水素の拡散係数は小さくなった。

3.2 硫化水素環境中での 0.04%C 鋼の水素透過係数と浸漬電位経時変化

Fig. 2 に 0.04%C 鋼 (X65-1) の硫化水素環境中の定常状態での水素透過係数と浸漬電位の経時変化を示す。 H_2S 分圧が 10^{-1} MPa 、pH 3 における浸漬電位は、試験

Fig. 2 Time dependence of hydrogen permeability of 0.04%C steels (X65-1) in sour environments under pH of 3 and 5.

開始直後に -0.66 V(SCE) を示した後、時間が経過するにつれて貴側に移動し、96 時間後には、 -0.64 V(SCE) の値になり、定常状態になった。水素透過係数は、試験開始直後に $8 \times 10^{-4} \text{ A/m}$ のピークを示した後、減衰し、96 時間後には、 $5 \times 10^{-4} \text{ A/m}$ の値になり、定常状態になった。浸漬初期における水素透過係数は、定常状態における水素透過係数よりも高くなっていた。これらの理由は、浸漬時間が長くなるにつれて、鉄の硫化物 (FeS) 皮膜が鋼の表面に生成し、保護性を呈した結果、腐食速度が低下したことに起因すると考えられる¹⁴⁾。

一方、 H_2S 分圧が 10^{-1} MPa 、pH 5 における浸漬電位は、試験開始直後に -0.74 V(SCE) の値を示した後、500 時間まで一定の値を示した。水素透過係数は、試験開始直後に $3 \times 10^{-4} \text{ A/m}$ の値を示した後、500 時間まで一定の値を示した。

以上のように、本実験で行った硫化水素環境では、96 時間後には、定常状態を示した。以後、96 時間での水素透過係数を定常状態の水素透過係数として、水素過電圧と水素透過係数の関係を調査した。

3.3 0.04%C 鋼の硫化水素環境での水素過電圧と水素透過係数に及ぼす硫化水素分圧の影響

Fig. 3 に pH 5 における硫化水素環境中での水素過電圧および水素透過係数に及ぼす硫化水素分圧の影響を示す。ここで、水素透過係数を電流量から物理量に換算し

Fig. 3 Effect of H_2S partial pressure on hydrogen overpotential and hydrogen permeability for 0.04%C steels (X65-1) in sour environment under pH of 5.

Fig. 4 Relationship between hydrogen permeability and hydrogen overpotential for 0.04%C steels in sour environments.

Fig. 5 Comparison of relationship between hydrogen permeability and hydrogen overpotential just after test started and at steady state (96 hours) for 0.04%C steels in sour environments.

た. すなわち, 96 時間後の水素透過係数をファラデー定数で除して, 1 モルの原子数を乗じた値とした. 水素過電圧は硫化水素分圧が大きくなると, ほぼ直線的に増加した. 同様に, 水素透過係数の対数は, 硫化水素分圧が大きくなると直線的に増加した. pH 一定にて, 硫化水素分圧を上げると, 浸漬電位が卑側にシフトするために, 水素過電圧 (水素の平衡電位と浸漬電位の差) が大きくなり, その結果, 水素透過係数が増加した.

3.4 0.04%C 鋼の硫化水素環境での水素過電圧と水素透過係数の関係

硫化水素分圧を 10^{-5} ~ 10^{-1} MPa と 10^4 倍に変化させると, 水素透過係数ならびに水素過電圧は増加した. Fig.4 に, 硫化水素分圧を 10^{-5} ~ 10^{-1} MPa まで変化させた場合での 0.04%C 鋼の定常状態の水素過電圧と水素透過係数の関係を示す. 水素透過係数の対数と水素過電圧の関係は 1 つの直線式で表された. 水素透過係数に対する水素過電圧の傾きは 0.07 V/decade であった. Fig. 2 に示したように, H_2S 分圧が 10^{-1} MPa, pH 3 の環境では, 試験開始直後と定常状態における水素透過係数と水素過電圧がそれぞれ異なる. そこで, 浸漬初期と 96 時間との

Fig. 6 Relationship between hydrogen permeability and hydrogen overpotential for 0.04%C steels in sour and ammonium thiocyanate environments.

Fig. 7 Time dependence of corrosion potential and hydrogen permeability for 0.25%C steel in ammonium thiocyanate environments.

水素過電圧と水素透過係数の関係をまとめた (Fig. 5). 浸漬初期での水素過電圧と水素透過係数の関係は, 96 時間の定常状態での水素過電圧と水素透過係数から求めた直線上に存在していた. 以上のように, 硫化水素分圧や pH の変化や浸漬時間に関わらず, 水素過電圧と水素透過係数の関係は, Fig. 4 で求めた 1 つの直線式で表されることが明らかとなった.

3.5 0.04%C 鋼の硫化水素環境とチオシアン酸環境における水素過電圧と水素透過係数の関係

Fig. 6 に 0.04%C 鋼 (X65-1, X65-2) の硫化水素環境とチオシアン酸環境における定常状態での水素過電圧と水素透過係数の関係を示す. 0.04%C 鋼では, 硫化水素環境でもチオシアン酸環境でも, 水素透過係数の対数と水素過電圧は 1 つの直線式で表された.

3.6 チオシアン酸環境での水素透過係数と浸漬電位経時変化

Fig. 7 に 0.25%C 鋼 (VC-1, VC-2) のチオシアン酸環境中の定常状態での水素透過係数と浸漬電位の経時変化を示す. VC-1 鋼は, 試験開始直後に 0.8×10^{-4} A/m のピークを示した後, 168 時間まで一定の値を示した. 一方, VC-2 鋼では, 試験開始から 8 時間までの水素透過電流密

Fig. 8 Relationship between hydrogen permeability and hydrogen overpotential for 0.04%C and 0.25%C steels in ammonium thiocyanate environments.

度は検出されなかった。その後、 0.8×10^{-4} A/m のピークを示した後、168 時間まで一定の値を示した。この値は VC-1 鋼と同じであった。

浸漬電位については、VC-1 鋼および VC-2 鋼とも試験開始直後に -0.70 V(SCE) を示した後、ただちに卑側にシフトした。その後、 -0.72 V(SCE) の一定値を示した。チオシアン酸環境についても、硫化水素環境と同様、96 時間後には浸漬電位は定常状態を示していた。ただし、VC-1 鋼と VC-2 鋼の水素透過係数が定常状態に到達するまでの時間が大きく異なっていた。これは、VC-2 鋼のみかけの水素の拡散係数が VC-1 鋼のそれより小さいからである。VC-2 鋼では、V 炭化物の析出処理を行っているため、V 炭化物が微細分散していると考えられ、浸漬初期では V 炭化物に水素原子がトラップされるため、水素原子が試験片を透過しない。その後、水素のトラップサイトが飽和すると、水素原子が試験片を透過し始めるために、VC-2 鋼では、水素が検出される時間が長くなったと考えられる。実際、Fig. 7 における VC-2 鋼のみかけの拡散係数は 4×10^{-12} m²/s であり、VC-1 鋼の 4×10^{-11} m²/s と 1 桁異なっていた。

3.7 0.04%C 鋼と 0.25%C 鋼のチオシアン酸環境での水素過電圧と水素透過係数の関係

Fig. 8 に 0.04%C 鋼と 0.25%C 鋼のチオシアン酸環境における定常状態での水素過電圧と水素透過係数の関係を示す。チオシアン酸環境中での水素透過係数の対数と水素過電圧は直線関係にあった。すなわち、チオシアン酸環境でも材料に依存せず、水素過電圧と水素透過係数の対数の関係は 1 つの直線式で表された。

3.8 自然浸漬環境中での水素過電圧と水素透過係数の関係

Fig. 4, Fig. 6 および Fig. 8 に示した 0.04%C 鋼と 0.25%C 鋼の硫化水素環境とチオシアン酸環境における水素過電圧と水素透過係数の関係を 1 つの図にまとめた (Fig. 9)。すべての条件にて、水素透過係数の対数は水素過電圧と直線関係にあった。以上の結果から、材料 (水

Fig. 9 Relationship between hydrogen permeability and hydrogen overpotential in sour environments as well as ammonium thiocyanate environments for steels with different carbon content and different hydrogen diffusion coefficient.

素の拡散係数) が変化しても環境が変化しても、水素過電圧と水素透過係数の関係は 1 つの直線式で表されることが明らかとなった。すなわち、鋼中に侵入する水素量は、水素過電圧に大きく依存することを示している。

4. 考 察

4.1 鋼の水素過電圧と水素 fugacity の関係

Fig. 4 に示したように、硫化水素環境での水素透過係数の対数と水素過電圧は (5) 式に示されるような 1 つの直線式として表された。従って、(2) 式の Gonzalez の式は妥当であると考えられる。そこで、(3) 式の D_L を 4×10^{-9} m²/s として¹⁵⁾ C_L を求め、これを式 (2) に代入して、水素の fugacity を見積もった。Fig. 10 に硫化水素環境中の定常状態での水素過電圧と水素 fugacity の関係を示す。水素 fugacity に対する水素過電圧の傾きは 0.035 V/decade であった。(1) 式から水素 fugacity に対する水素過電圧の傾きは $(m+2)RT/2mF$ で表されるので⁸⁾、 $m=12$ となる。この値から水素の還元反応は、Volmer と Tafel 反応の混合律速であると予測される⁸⁾。なお、前述したよう

Fig. 10 Relationship between hydrogen fugacity and hydrogen overpotential for 0.04%C steels in sour environments.

に、硫化水素環境中における水素 fugacity と水素過電圧が直線関係にあることを小川ら¹⁰⁾は報告している。

以上の結果から、水素過電圧、すなわち、浸漬電位と水素の平衡電位の差が大きければ大きいほど鋼中に侵入する水素量が多くなり、水素量は水素過電圧に大きく影響されることが明らかとなった。

4.2 自然浸漬環境とカソード防食環境での水素過電圧と水素透過係数の関係

前述したように、硫化水素環境およびチオシアン酸環境とも水素透過係数の対数と水素過電圧の関係は1つの直線関係で表された。本実験結果は、すべて試料を自然浸漬させたものである。すなわち、カソード防食のような人工的に電位を下げた場合については検討していない。これまでの結果として、アルカリ環境中でカソード防食した場合でも、水素透過係数の対数と水素過電圧は同じ直線で表されることを報告した¹⁶⁾。このアルカリ環境では、水素過電圧が最大で0.2 V程度であった。一方、酸性環境においてカソード防食した場合、水素過電圧が0.2 V以下での水素透過係数の対数と水素過電圧の関係は、本結果で得られた自然浸漬の場合と同一の直線式で表されたが、水素過電圧が0.2 Vを超えると、それらの関係は、本結果で得られた自然浸漬の場合と異なっていた¹⁷⁾。このように自然浸漬環境とカソード防食下の場合における水素透過係数と水素過電圧の関係については今後の課題である。

5. 結 論

0.04%C 鋼, 0.25%C 鋼を用いて、硫化水素あるいはチオシアン酸を含有する溶液中の定常状態での水素過電圧と水素透過係数の関係を調査した。主な結果は以下の通りである。

(1) 硫化水素環境中における 0.04%C 鋼の水素過電圧と水素透過係数の対数は1つの直線式で表された。硫化水素分圧を 10^4 倍に変化させてもこの関係は変化しなかった。この環境では水素量と水素圧の関係は Gonzalez の式に従う結果が得られた。

(2) 0.04%C 鋼の硫化水素環境とチオシアン酸環境における水素透過係数の対数と水素過電圧の関係は同じ直線式で表された。0.04%C 鋼と 0.25%C 鋼のチオシアン酸環境での水素過電圧と水素透過係数の関係は、硫化水素環境中におけるものと一致した。この関係は材料と自然浸漬環境に依存せず、ほぼ1つの直線で表されることが考えられる。すなわち、鋼中に侵入する水素量は水素過電圧に大きく影響することが明らかとなった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたって、元金沢工業大学小川洋之教授ならびに新日本製鐵株式会社朝日均博士には多くのご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) T. Murata, 78, 79th Nishiyama Kinenkoza, ISIJ, p.227 (1981).
- 2) E. Orotopopoff and P. Marucius, *J. Chim. Phys.*, **88**, 1423 (1991).
- 3) G. Jerkiewicz, J. Jborodzinski, W. Chrzanowski and B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **142** [11] 3755 (1995).
- 4) T. Hara, H. Asahi, "Quantitative Study on Conditions of HIC Occurrence for X65 Linepipe Steels", Proc. 16th Int. Corrosion Cong., p.19 Beijing, China (2005).
- 5) H. Asahi, M. Ueno and T. Yonezawa, *Corrosion*, **50** [7] 537 (1994).
- 6) O. D. Gonzalez, *Trans. Met. Soc. of AIME-Trans.*, **245**, 607 (1969).
- 7) G. Phragmen, *Jernkontorets Ann.*, **128**, 537 (1944).
- 8) M. Enyo, *Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn.*, **47** [1] 1 (1979).
- 9) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc., **A270**, 90 (1962).
- 10) H. Ogawa, T. Hara, Proc. JSCE Materials and Environments 1997, p.187, JSCE (1997).
- 11) S. Yoshizawa, T. Tsuruta, K. Yamakawa, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **24**, 511 (1975).
- 12) S. Yoshizawa, K. Yamakawa, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **24**, 365 (1975).
- 13) W. Beck, J. O'M Bockris, M. A. Genshaw and P. K. Subramenyan, *Met. Trans.*, **2**, 883 (1971).
- 14) H. Ogawa, 133th Nishiyama Kinenkoza, ISIJ, p.17 (1990).
- 15) Wachs, *Corr. Sci.*, **6**, 271 (1966).
- 16) T. Hara and T. Tarui, *Zairyo-to-Kankyo*, **59** [5] 173 (2010).
- 17) T. Hara, private note.

(Manuscript received December 12, 2010;
in final form March 31, 2011)

要 旨

低合金鋼を用いて、硫化水素環境およびチオシアン酸環境中の定常状態での水素過電圧と水素透過係数の関係を調査した結果、硫化水素環境中における 0.04%C 鋼の水素透過係数の対数と水素過電圧の間には直線関係が成立した。硫化水素分圧を 10^4 倍に変化させてもこの関係は変化しなかった。低合金鋼の C 量の変化により、強度や水素の拡散係数を変えても硫化水素とチオシアン酸のいずれの環境においても水素過電圧と水素透過係数の関係は1つの同じ直線で整理された。この関係は材料と自然浸漬環境に依存せず、同じ1つの直線で表されることが考えられる。

キーワード 水素, 水素圧, 水素過電圧, 水素透過係数